

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, S. 65–72

Aufsatzteil

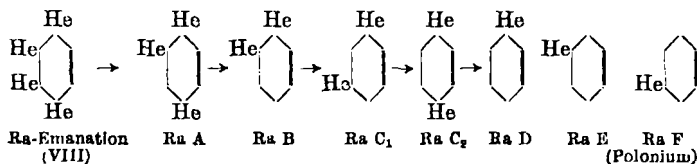
13. März 1917

Forschungen auf dem Gebiete der Radioaktivität in den Jahren 1915 und 1916.

Von Professor Dr. F. HENRICH.

(Fortsetzung von S. 64.)

Od d o vereinfacht nun die Formel der Radiumemanation, indem er ein Sechseck wegläßt und durch dickere Striche andeutet (VIII), und leitet daraus die anderen Ra-Zerfallsprodukte durch sukzessiven He-Verlust ab:



Diese Beispiele genügen, um den überaus hypothesenreichen Gedankengang des Autors erkennen zu lassen. Kann man sich danach ein Bild von der α - und β -Strahlenumwandlung machen, so ist für vieles, was man nach der Theorie erwarten sollte, kein experimenteller Anhalt gegeben. Die Erscheinung der Isotopie aber, bei der bei gleichem chemischen Charakter eine verschiedene Anzahl von Heliumatomen vorhanden ist, dürfte sich mit diesen Formeln kaum erklären lassen.

Besser steht es mit einer anschaulichen Demonstration der Gesetze des radioaktiven Zerfalls, die P. L u d e w i g³²⁾ gibt, und die eine gute qualitative Übereinstimmung von Theorie und Versuch zeigt. Um das Grundgesetz des radioaktiven Zerfalls

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t}$$

zu demonstrieren, benutzt Ludwig eine Anordnung, bei der die zu verschiedenen Zeitpunkten vorhandene Wassermenge in einem unten gelochten Gefäß dem gleichen Gesetz gehorcht. Als Gefäß dient eine Glasröhre von 18 cm Länge und 3,7 cm lichter Weite. Um sie in eine Holzgabel einhängen zu können, ist sie oben ausgebogen, unten wird sie von einer gewölbten Hartgummiplatte verschlossen, die mit Siegellack eingekittet ist, und in ihrer Mitte ein Loch enthält (s. Abb. 1).

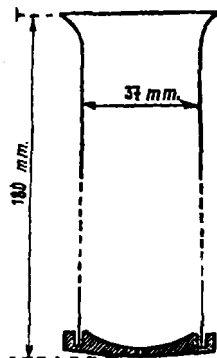


Abb. 1.

Vier solche Glasröhren werden in Holzgabeln übereinander an einem Holzbrett befestigt, so wie es aus den folgenden Abbildungen (S. 66) ersichtlich ist. Man kann damit die Zerfallsfolge von Radiumemanation bis Radium D (ohne die Verzweigung) veranschaulichen, wenn man beim Rohr RaA am Boden ein relativ weites, bei RaB ein relativ enges, bei RaC ein mittelgroßes Loch anbringt, das Rohr RaD aber unten schließt³³⁾. Die Abb. 2–6 zeigen wie sich die Mengenverhältnisse der aufeinanderfolgenden Produkte RaB, RaC und RaD ändern, wenn zur Zeit Null nur eine bestimmte Menge RaA vorhanden, war und zwar Abb. 2 kurz nach dem Beginn des Versuchs, Abb. 3, wenn RaA fast verschwunden ist, und Abb. 4 nach dem Maximum von RaC. Die Flüssigkeitshöhen stimmen mit den berechneten Kurven gut überein.

Die Abb. 5 und 6 demonstrieren den Begriff des radioaktiven Gleichgewichts. Die zu oberst befindliche, mit Wasser gefüllte Flasche mit Ablaufhahn stellt eine so große Menge Radiumemanation dar, daß sie sich während der Versuchsdauer nicht merklich ändert. Das Wasser muß während des Versuchs, wenn nötig, durch Zugießen immer auf demselben Niveau gehalten werden. An Stelle von RaD ist hier ein größeres Gefäß angebracht, das nach hinten einen Ablauf hat. Nachdem durch einen Vorversuch festgestellt ist, wie weit man den Hahn öffnen muß, um beim Gleichgewichtszustand passende Flüssig-

keitshöhen zu erhalten, kann man mit dem Hauptversuch beginnen. Man entleert zuerst die Röhren RaA, RaB, und RaC und läßt dann das Wasser in RaA einfließen. Kurze Zeit nach dem Beginn des Versuchs hat man das Bild von Abb. 5. Es entspricht einem Radiumpräparat, bei dem der Gleichgewichtszustand noch nicht eingetreten ist. Abb. 6 dagegen gibt das Bild des Gleichgewichts. Man sieht, wie vom RaA mit seiner kurzen Halbwertszeit nur wenig, vom langlebigen RaB viel und vom RaC mit seiner mittelgroßen Zerfallszeit eine mittlere Menge vorhanden ist. Analog ist es mit einem im Gleichgewicht mit seinen Zerfallsprodukten befindlichen Radiumpräparat.

J. Danyasz und L. Wertenstein³⁴⁾ haben versucht, radioaktive Umwandlungen durch außergewöhnlichen Stoß von α -Strahlen zu beeinflussen. Es ergab sich aber, daß selbst bei den kräftigsten Zusammenstößen von α -Teilchen mit radioaktiven Substanzen nie eine vorzeitige Umwandlung des getroffenen Atoms beobachtet werden konnte.

Dann haben W. P. Jorissen und J. A. Vollgraff³⁵⁾ versucht, Umwandlungen von chemischen Elementen durch Bestrahlung mit Kathodenstrahlen zu bewerkstelligen. Trivelli hatte behauptet, daß die Aktivität von Proben von U_3O_8 durch Einwirkung von Kathodenstrahlen dauernd gesteigert werden könne. Diese Behauptung wurde in exakter Weise experimentell geprüft. Nachdem zwei Proben von Uranoxydhydrat eine und zwei Stunden der Wirkung von Kathodenstrahlen ausgesetzt waren, zeigte es sich, daß die zuerst vorhandene graue Farbe schwarz geworden war. Es hatte eine Reduktion stattgefunden, denn das schwarze Produkt nahm Sauerstoff auf, als es im Sauerstoffstrom geblüht wurde. Im Elektroskop aber brachte das bestrahlte Oxyd im Vergleich zum unbestrahlten so wenig Veränderung der Zerstreung hervor, daß unter diesen Bedingungen eine Aktivierung des Urans durch Kathodenstrahlen nicht stattgefunden hat.

Da Wismut ($a = 208$) und Thallium ($a = 204$) sich um vier Einheiten im Atomgewicht unterscheiden, hatte Fajans schon darauf hingewiesen, das Thallium möglicherweise aus Wismut durch Abspaltung eines α -Teilchens entstehen könnte. Vor 15 Jahren hatte P. Villard aus anderen Gründen Wismut mit Kathodenstrahlen behandelt und ein photographisch aktives Wismut bekommen, aber Jorissen und Ringer konnten später diese Behauptung nicht bestätigen, und Villard hatte sein Wismut vor der Bestrahlung nicht auf photographische Wirksamkeit geprüft. P. Jorissen und J. A. Vollgraff ließen nun auf pulverisiertes Wismut Kathodenstrahlen bei mehreren Versuchen einwirken. Das Pulver glühte und schmolz zusammen, blieb aber zuletzt 2 Stunden unter dem Einfluß der Kathodenstrahlen. Unmittelbar darauf in ein empfindliches Elektroskop gebracht, zeigte es ebenso wenig Aktivität wie vorher. Dann wurde das bestrahlte Wismut auf Thallium sowohl mikrochemisch als auch spektralanalytisch untersucht. Im ersten Fall war Thallium weder im unbestrahlten, noch im bestrahlten Wismut nachzuweisen. Dagegen zeigten sowohl unbestrahltes wie bestrahltes Wismut schwach die Thalliumlinie, aber in gleicher Stärke, so daß eine Zunahme von Thallium nach der Bestrahlung nicht angenommen werden kann. Es ist also kein Grund für die Vermutung vorhanden, daß die Bestrahlung mit Kathodenstrahlen durch Austreibung von Helium oder α -Teilchen Wismut in Thallium verwandeln könne.

Um Folgerungen des Rutherford-Bohrschen Atommodells zu bestätigen, behandelte C. G. Darwin³⁶⁾ zuerst theoretisch den Fall, daß α -Partikel auf leichte Atome wie H oder He stoßen, also Atome, die eine bzw. zwei positive Elementarladungen tragen. Der Wasserstoffkern ist mit dem Wasserstoffion identisch, der Kern des Heliumatoms stellt ein α -Teilchen dar. Durchschleßt nun eine α -Partikel Wasserstoff und kommt dabei in die Nähe eines

³²⁾ Physikal. Z. 1916, 145; vgl. auch F. Soddy.

³³⁾ Der Apparat kann von der Modellwerkstatt der Kgl. Bergakademie in Freiberg bezogen werden.

³⁴⁾ Z. physik. Chem. 89, 151 [1915]; 90, 557 [1915].

³⁵⁾ Compt. rend. 161, 784 [1915].

³⁶⁾ Phil. Mag. 27, 499 [1914].

Wasserstoffkerns, so muß dieser abgestoßen und das Atom in sehr schnelle Bewegung versetzt werden. Für den günstigsten Fall eines zentralen Auftreffens des α -Teilchens müßte das Wasserstoffatom eine Anfangsgeschwindigkeit erhalten, die nach Darwins Berechnungen 1,6mal größer wäre, als die ursprüngliche Geschwindigkeit des α -Teilchens. Das Wasserstoffatom müßte unter diesen günstigsten Bedingungen bei Normaldruck Wege bis zu 117 cm zurücklegen können: das Wasserstoffatom würde also gleichsam eine etwa viermal größere Reichweite zeigen als das α -Teilchen, von dem es seinen Impuls erhielt. Diese theoretisch abgeleitete Schlußfolgerung wurde von E. Marsden³⁷⁾ in der Tat experimentell bestätigt. Er stellte zunächst die Reichweite von α -Strahlen aus Radiumemanation in Wasserstoff von Atmosphärendruck zu 24 cm fest. Es konnten aber in 80 cm Entfernung noch Szintillationen auf einem Zinksulfidschirm beobachtet werden, die von den durch Stoß beschleunigten Wasserstoffatomen herrühren müssen. Aber nicht nur in Wasserstoffgas, sondern auch in wasserstoffreichen festen Körpern, wie Paraffinflächen, Gummihäutchen, werden infolge des Aufpralls von α -Partikeln rasch bewegte Wasserstoffteilchen abgeschleudert. Merkwürdigerweise werden Wasserstoffteilchen auch von einem Quarzröhrchen, das Ra-Emanation enthält, oder von RaC, das von einem auf 150° erhitzten Nickelblech ausgeht, emittiert, ohne daß hier eine äußere Quelle von Wasserstoff vorhanden wäre. Es scheint also, daß Wasserstoffteilchen aus dem Inneren radioaktiver Atome

10,2 cm, zwei Drittel die von 11,3 cm. In diesem Falle ist bei der kleinen Zahl von α -Partikeln zu vermuten, daß sie von zwei bisher unbekannten Abzweigungsprodukten stammen, deren mittlere Lebensdauer nach der Geigerschen Regel 10^{-13} und 10^{-16} Sekunden betragen müßte, doch kann man noch nicht sagen, an welcher Stelle der Umwandlungsreihe sie abzweigen.

Varder und Marsden fanden dann, daß auch das AcC bei seinem Zerfall Abzweigungen bildet. Ein kleiner Teil seiner α -Strahlen hat nämlich eine größere Reichweite als die bisher beobachtete von 5,4 cm (in Luft), und zwar 6,4 cm. Neben dem AcD nehmen die beiden Forscher noch AcC₂ an, das sich nur zu 0,2% der Atome des AcC bildet und die Reichweite von 6,4 cm hat.

Beziehung zwischen Zerfallskonstanten und Reichweiten. Bekanntlich haben H. Geiger und J. M. Nuttall folgende lineare Beziehung zwischen Zerfallskonstanten und Reichweiten gefunden: $\lg \lambda = A + B \lg R$, wobei λ die Radioaktivitätskonstante, R die Reichweite, A und B Konstanten sind. Diese

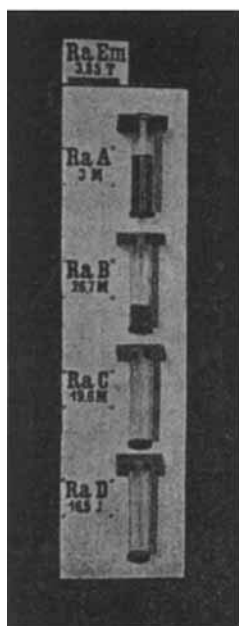


Abb. 2.

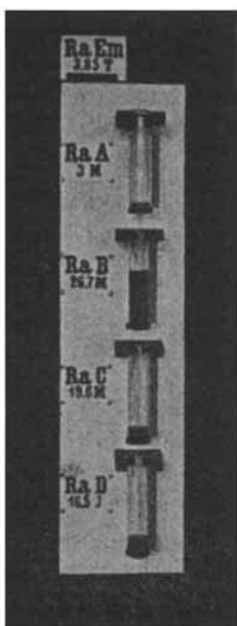


Abb. 3.

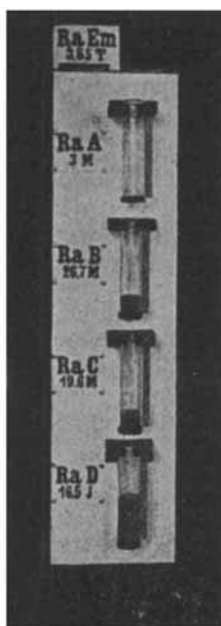


Abb. 4.

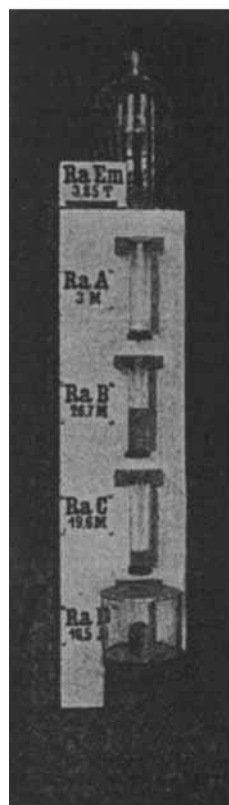


Abb. 5.

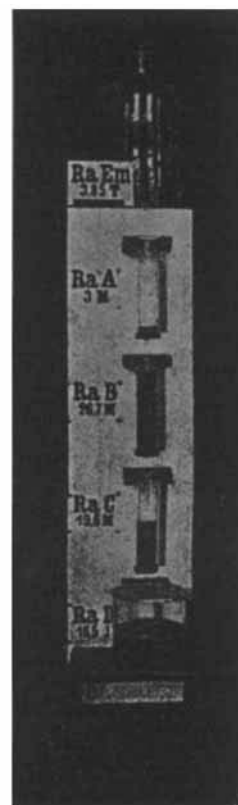


Abb. 6.

abgeschleudert werden können. Beim RaC betrug deren Zahl $1/100000$ der Zahl der α -Teilchen.

In einem anderen Apparat maß Marsden bei höheren Drucken die Absorption dieser schnellen Wasserstoffteilchen in Metallfolien aus Aluminium, Kupfer, Zinn und Platin. Auch hier zeigte sich Übereinstimmung mit den Rechnungen von Darwin, nämlich eine viermal größere Geschwindigkeit der Wasserstoffteilchen als die den Impuls erteilenden α -Partikel. Die Absorption in den Metallfolien erfolgt nach einem ähnlichen Gesetz wie die der α -Strahlen.

Nach Rutherford spricht nichts dagegen, daß der Atomkern des Wasserstoffatoms das langgesuchte positive Elektron ist, dessen Masse auch elektromagnetischer Natur sein könne. Bei den schweren Atomen der Radioclemente gehen die α -Strahlen (He-Atome) zweifellos vom Atomkern aus.

α -Teilchen mit großer Reichweite fanden Rutherford und Wood³⁸⁾ mit Hilfe der Szintillationsmethode bei ThB, wenn es im Gleichgewicht mit seinen Umwandlungsprodukten ist. Außer den α -Strahlen des ThC₂ und ThC₃, die die Reichweiten 5,0 und 8,6 cm (0° und 760 mm) haben, sendet ThB noch eine sehr kleine Zahl von α -Teilchen aus, die die Reichweite 10,2 und 11,3 cm besitzen. Die Zahl dieser α -Teilchen beträgt nur $1/10000$ der von ThC₁ und ThC₂ zusammen, und zwar besitzen ein Drittel dieser Zahl die Reichweite

Formel hat neuerdings durch F. A. Lindemann eine theoretische Begründung erfahren. Im Anschluß an Lindemanns Gedankengang hat nun Stefan Meyer unter Zugrundelegung der neueren Ergebnisse der Bestimmung genannter Konstanten die Zahl der Teilchen des Atomkernes (i. zw. Kernladungen) zu bestimmen versucht, die gleichzeitig in eine kritische Stellung kommen müssen, damit es zu einem Atomzerfall kommt. Lindemann nahm an, daß diese Zahl für alle α -Strahlen gleich ist. Nach Stefan Meyer darf sie für die Uran-Radiumreihe zu 81, für die Th-Reihe zu rund 77, für die Aktinierreihe zu rund 71 angesetzt werden.

St. Meyer zeigte nun u. a., daß die Geiger-Nuttallsche Beziehung nur gilt, solange einfacher Zerfall stattfindet. Bei dualen Zerfall (C-Produkte) gabelt sich die Linie.

Mit außerordentlich starken und äußerst reinen Poloniumpräparaten bestimmte R. W. Lawson³⁹⁾ im Wiener Institut für Radiumforschung die Ionisation der α -Strahlen. Er benutzte dabei einen Apparat mit gut definierter Tiefe der Ionisationskammer, der eine Modifikation des Apparats darstellte, den H. Geiger bei seiner Untersuchung über die Ionisation entlang der Bahn eines α -Strahls benutzt hatte. Lawson bestimmte die Sättigungskurven in Luft und Wasserstoff bei verschiedenen Drucken. Dabei zeigte es sich, daß bei Wasserstoff sehr leicht Sättigung erreicht wird. Zur Erklärung hierfür kann man einerseits die relativ hohen Werte der

³⁷⁾ Phil. Mag. 27, 824 [1914].

³⁸⁾ Phil. Mag. 31, 379 [1916].

³⁹⁾ Wiener Akademieberichte Abt. IIa 1915, 637.

Diffusionsgeschwindigkeit, der mittleren freien Weglänge, der Ionenbeweglichkeiten und des Durchmessers der Ionenkolonnen, andererseits die Tatsache anführen, daß der Durchmesser der freien Ionen im Wasserstoff die Dimensionen eines Elektrons hat. Weiter studierte L a w s o n Ionisationskurven nach B r a g g in Wasserstoff und Luft teils mit, teils ohne Anwendung eines Glimmerfensters vor der Ionisationskammer. Dabei zeigte es sich, daß die Kurven praktisch identisch sind, wenn man dünne Glimmerfenster verwendet. In Luft ergab sich das Verhältnis des maximalen zum anfänglichen Stromwerte zu etwa 2, in Wasserstoff zu 3. Der letztere Wert ist etwas geringer als der von G e i g e r gegebene. Das lag vermutlich daran, daß der verwendete Wasserstoff Spuren von Luft enthielt. In ganz reiner Wasserstoffatmosphäre war die Aufstellung einer Kurve nicht mit genügender Genauigkeit durchführbar, weil sich Poloniumwasserstoff bildete. Die Ionisationskurven in Luft und Wasserstoff zeigen Knicke und zwar bei Luft 0,9 mm vom Ende der Reichweite, in Wasserstoff 7,4 mm vom Ende der Reichweite. Die so gefundenen Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den Werten, die von L. F l a m m für die Streuung berechnet wurden. Der Wert in Luft stimmt gut überein mit dem, der unter Benutzung der Szintillationsmethode gefunden wurde. Merkwürdigerweise war der gefundene Wert der Streuung etwas höher, wenn das Polonium auf Platin, als wenn es auf Gold niedergeschlagen war. In Wasserstoffatmosphäre liegt der Punkt der Ionisationskurve, der dem Maximum der Ionisation entspricht, dem Ende der Kurve relativ näher als bei Luft. In guter Übereinstimmung mit dem Werte, den S t e f a n M e y e r, H e ß und P a n e t h gaben, wurde die Reichweite der α -Strahlen des Poloniums in Luft bei 0° und 760 mm zu 3,66 cm gefunden. Der gleiche Wert ergab sich auch aus dem Gesetze von G e i g e r und N u t t a l l durch Berechnung. Während die äußerste Reichweite stets variierte, war die Stelle des Knickes der Kurve (Beginn der Endstreuung) stets konstant. Der oben angegebene Wert stellt einen der Streuung entsprechenden mittleren Wert dar. In Wasserstoff fand L a w s o n die Reichweite von auf Au- und Pt-Folien niedergeschlagenem Wasserstoff zu 15,46 cm (0°, 760 mm). Die Leitfähigkeit der Luft, die von den α -Strahlen des Poloniums in Wasserstoff bewirkt wird, verhält sich zu der in Luft wie 0,23 : 1.

Bekanntlich besitzen α -Strahlen sowohl in Gasen als auch in festen Körpern eine charakteristische Reichweite. Man konnte erwarten, daß α -Strahlen auch in Flüssigkeiten eine gleiche Konstante besitzen, indessen war es bisher noch nicht gelungen, sie festzustellen. Die nicht unerheblichen experimentellen Schwierigkeiten, die sich der experimentellen Lösung dieser Aufgabe entgegenstellten, überwand Dr. Wilhelm M i c h l⁴⁰⁾, der 1914 als k. k. Reserveleutnant des Feldkanonenregiments Nr. 21 den Heldentod für sein Vaterland starb. Indem er die photographische Wirksamkeit der α -Strahlen benutzte, erbrachte er auf vier verschiedenen Wegen den Nachweis, daß α -Strahlen auch in einer Flüssigkeit eine wohldefinierte Reichweite haben, und arbeitete eine Methode aus, nach der man diese Reichweiten in verschiedenen Flüssigkeiten genauer bestimmen kann. Dabei ergaben sich für die α -Strahlen des Poloniums die beistehenden Werte der Reichweiten in Mikron: Glycerin 27,9, Wasser 32,0, Anilin 33,0, Chloroform 34,3, Benzol 36,3, Schwefelkohlenstoff 36,7, Alkohol 37,1, Äther 43,0. Während nun für feste Körper und Gase die Reichweite für verschiedene Substanzen annähernd umgekehrt proportional der Dichte läuft, ist das bei den entsprechenden Flüssigkeiten nicht der Fall. Dagegen fand M i c h l eine gewisse Beziehung zu den von B r a g g und K l e e m a n aufgestellten Absorptionsgesetzen für Gase und feste Körper, auf die verwiesen sei.

Auf theoretische Untersuchungen über die Ursache und Größe der Schwankungen der Reichweite bei einzelnen α -Strahlen eines homogenen Bündels von L. F l a m m⁴¹⁾ kann hier ebenfalls nur verwiesen werden.

β -Strahlen. Zur Zählung von β -Teilchen hat H. G e i g e r ein Verfahren ausgearbeitet, das auf der Auslösung von Spitzenentladungen durch die vorüberkommenden Teilchen beruht. V i k t o r F. H e s s und R o b e r t W. L a w s o n fanden nun eine auf sog. Stoßionisation beruhende Methode zur indirekten Zählung der β -Strahlen, auf die wir bei den γ -Strahlen noch zurückkommen. Als sie die Absorption der β -Strahlen nach dieser Methode maßen, fanden sie Abweichungen vom Absorptionsgesetz $I = I_0 \cdot e^{-\mu d}$, das man nach der gewöhnlichen Ionisationsmethode mit fast allen Versuchs-

anordnungen beim Einschalten von absorbierenden Folien zwischen Präparat und Meßraum findet. β -Teilchen von sicher verschiedener Geschwindigkeit gaben in der Zählkammer praktisch gleich große Elektrometerausschläge. Als β -Strahlen an Platten von verschiedenem Material reflektiert und nach der neuen Methode gezählt wurden, ergab es sich, daß die Zahl der reflektierten β -Teilchen proportional ist dem Atomgewicht der reflektierenden Platte. Ferner wurde nachgewiesen, daß durch den Aufprall der β -Teilchen von RaE auf Kupfer-, Platin- und Bleiplatten γ -Strahlen erzeugt werden.

Wie Kathodenstrahlen erzeugen β -Strahlen, wenn sie auf Metalle fallen, an diesen γ -Strahlung. Fräulein J. S c h m i d t prüfte die Absorption in Aluminium, die die γ -Strahlen von RaE in Eisen, Nickel, Kupfer, Zink, Silber und Zinn erzeugen. Sie fand, daß sie innerhalb der Versuchsfehler dieselbe Härte besitzen wie die in den betreffenden Metallen durch Röntgenstrahlen hervorgerufenen sog. charakteristischen Röntgenstrahlen der K-Serie.

γ -Strahlen. Als V. F. H e s s und R. W. L a w s o n⁴²⁾ in einem Halbkugelkondensator von ähnlicher Konstruktion, wie ihn R u t h e r f o r d und G e i g e r zur Zählung von α -Teilchen nach der photographischen Methode benutzt hatten, die Spannung so weit steigerten, daß α -Partikel durch Stoßionisation Ausschläge von ca. 50 Skalenteilen an einem durch einen passenden Widerstand geordneten Einfadenelektrometer erzeugen, da traten dazwischen auch 20–30 mal kleinere Ausschläge auf, die teils von β -Strahlen, teils von γ -Strahlen, die in die Zählkammer eindringen, herrühren. Durch Zählung dieser von ihnen erzeugten diskreten Stoßionisationseffekte ist eine neue Methode zum Nachweis von β - und γ -Strahlen gegeben, die H e s s und L a w s o n ausarbeiteten, und auf die wir bereits hinwiesen. Bei diesen Messungen hat sich nun die merkwürdige Tatsache ergeben, daß auch bei Abwesenheit eines radioaktiven Präparats in der Zählkammer eine gewisse restliche Anzahl von Stößen — die sog. „natürliche Zahl“ — auftritt, die ebenfalls von β - oder γ -artigen Strahlen herrühren muß, da die Weite der Ausschläge ebenso groß ist wie bei primären β - oder γ -Strahlen. Diese „natürliche Zahl“ betrug im Mittel 12–13 Stöße pro Minute und ist bemerkenswert konstant. Durch Abschirmungsversuche konnte gezeigt werden, daß wenigstens ein Teil dieser Stöße von einer von außen kommenden Strahlung herrührt, wobei besonders die sog. durchdringende Strahlung, die immer in geschlossenen Gefäßen beobachtet wird, ferner die durch radioaktive Beimengungen beim Baumaterial bewirkte Strahlung der Mauern in Betracht kommen. Auch dürfte ein Teil der „natürlichen Zahl“ von einer geringen spezifischen Eigenstrahlung des Metalls des Zählapparats (Kupfer) vom Charakter einer β -Strahlung herkommen. Bei reiner γ -Strahlung, wie sie von Radiumpräparaten in einer Metallhülle bewirkt werden, ist die bei bestimmter Entfernung und sonst konstanten Versuchsbedingungen beobachtete Zahl von Stößen pro Minute nach Abzug der „natürlichen Zahl“ genau proportional der Radiummenge. Man kann also Radiumpräparate vergleichen, wenn man die durch ihre γ -Strahlen im Apparat bewirkten Stoßeffekte zählt. Als die beiden Forscher die Abnahme der γ -Strahlung mit der Entfernung des Präparats vom Meßapparat untersuchten, fanden sie in geschlossenen Räumen dieselben Abweichungen, wie bei der gewöhnlichen Ionisationsmethode; der Effekt nimmt mit zunehmender Entfernung etwas weniger ab, als dem Entfernungsquadrat entspricht. Als Ursache fanden H e s s und L a w s o n die Bildung von Sekundärstrahlen an den Wänden, dem Boden und der Decke des Zimmers.

Schirmt man die primären Strahlen durch einen dicken Bleiblock ab, so daß ihre Wirkung praktisch ausgeschaltet ist, so beobachtet man dennoch eine beträchtliche Anzahl von Stößen im Zähler des Apparats. Diese Anzahl ändert sich mit der Stellung des Präparats im Zimmer je nach der Größe der von den nach rückwärts ausgehenden, nicht absorbierten Primärstrahlen getroffenen Fläche und rührt von sekundären β - und γ -Strahlen her. Läßt man nur härtere Sekundärstrahlen zur Wirkung kommen, so wird die absolute Zahl der beobachteten Sekundärstrahlen erheblich kleiner. Es gelang auch, bei vollständiger Abschirmung der Primär- γ -Strahlung den Absorptionskoeffizienten der γ -Strahlung durch Zählung der von der Sekundärstrahlung erzeugten Stöße zu bestimmen. Wählt man unter Verwendung verschiedener Drucke in der Zählkammer die Spannung so, daß die Stoßgröße in allen Fällen dieselbe bleibt, so wird der Zusammenhang zwischen Druck und Spannung durch eine gerade Linie dargestellt, wie das theoretisch auch zu erwarten war.

Bei konstanter Stoßgröße nimmt die Zahl der Stöße, die von einem Radiumpräparat im Zähler erzeugt wird, proportional mit dem

⁴⁰⁾ Wiener Akademieberichte Abt. IIa 1914, 1955 und 1965.

⁴¹⁾ Wiener Akademieberichte Abt. IIa 1914, 1393 und 1915, 597 (71. und 82. Mitteilung aus dem Institut für Radiumforschung in Wien).

⁴²⁾ Wiener Akademieberichte Abt. IIa 1916, 285.

Drucke ab. Bei konstantem Druck nimmt die von einem Präparat in der Minute erzeugte Zahl von Stößen mit steigender Spannung zu.

Als nach dieser Zählmethode die Absorptionskoeffizienten der γ -Strahlen von RaC in Quecksilber, Blei und Kupfer bestimmt wurden, ergaben sie sich als praktisch gleich mit den nach der gewöhnlichen Ionisationsmethode gefundenen.

Der Absorptionskoeffizient der primären γ -Strahlen von RaD bis RaE ergab sich nach der Zählmethode in Aluminium zu etwa $1,2 \text{ cm}^{-1}$.

Nach ihrer Zählmethode ermittelten Hess und Lawson⁴³⁾ dann auch die Zahl der γ -Strahlen von RaB und RaC unter möglicher Ausschaltung der Sekundärstrahlen und Berücksichtigung der prozentuellen Beteiligung der nicht abgeschirmten Sekundärstrahlen. Aus der gefundenen reinen γ -Strahlenwirkung des RaB (Absorptionskoeffizient in $0,51 \text{ cm}^{-1}$) bzw. des RaC (Absorptionskoeffizient in $0,115 \text{ cm}^{-1}$) wurde nach Extrapolation auf das unabgeschirmte Radiumpräparat unter einfachen Annahmen berechnet, daß beim Zerfall ein Atom des RaB praktisch dieselbe Zahl von γ -Strahlen aussendet wie ein Atom des RaC, und ferner, daß die absolute Zahl der härteren γ -Strahlen von der mit 1 g Radium im Gleichgewichte stehenden RaB- bzw. RaC-Menge, die pro Sekunde ausgesendet wird, etwa ein- bis zweimal so groß ist wie die entsprechende Zahl der α -Teilchen. Für RaC war dies Resultat von Moseley auf anderem Wege bereits experimentell erhalten worden.

δ -Strahlen. McLennan und C. G. Found⁴⁴⁾ setzten eine frisch gereinigte Zinkplatte im Hochvakuum einem Bombardement von α -Strahlen aus. Sie fanden, daß dabei Elektronen von geringer Geschwindigkeit, also δ -Strahlen ausgesendet werden, und zwar kommen auf jedes α -Teilchen drei Elektronen.

Wie im letzten Jahresbericht bereits mitgeteilt wurde, fanden Fajans und Beer für das qualitative Verhalten von Radioelementen bei Fällungsreaktionen folgende Regel: Ein Radioelement fällt aus äußerst verdünnten Lösungen mit den verschiedensten Niederschlägen gewöhnlicher Elemente aus, falls diese unter Bedingungen erzeugt werden, unter welchen das Radioelement ausfallen würde, wenn es in wägbaren Quantitäten zugegen wäre. In den meisten Fällen müßte also ein Radioelement, um ausgefällt zu werden, mit dem fällenden Anion ein schwer lösliches Salz bilden. Nun ergab die experimentelle Verfolgung dieser Frage durch K. Fajans und F. Richter⁴⁵⁾ bemerkenswerte Resultate. Einmal kann danach Isomorphismus für die Erklärung der Erscheinung nicht in Betracht kommen und dann war die Ausfällung des Radioelementes beendet, lange bevor das Löslichkeitsprodukt des betr. Salzes erreicht war. Das ließ darauf schließen, daß hier Adsorptionserscheinungen eine Rolle spielen müssen, und Versuche ergaben einen Parallelismus zwischen der Fällungs- und Adsorptionsfähigkeit der Niederschläge. Wenn z. B. Niederschlag und Lösung nicht alle negativen Bestandteile teilen, so sind für die Fällbarkeit des Radioelementes ähnlich wie für die Adsorbierbarkeit, weniger die Anionen der Lösung als die negativen Bestandteile des Niederschlags maßgebend.

Im Falle des ThB z. B., eines Glieds der Bleiplejade, ergab sich, daß zwischen dem Grad der Ausfällung des ThB mit verschiedenen schwerlöslichen Niederschlägen und der Löslichkeit der Bleisalze mit dem fällenden Anion ein ausgesprochener Parallelismus besteht. Bis zu einer Löslichkeit von ca. $0,05 \text{ Millimol/Liter}$ (die dem Sulfid, Carbonat, Sulfat entspricht) ist die Ausfällung nahezu vollständig. Das Nitrat, das zu $1,5 \text{ Mol/Liter}$ löslich ist, wird nicht merklich ausgefällt, und in dem dazwischen liegenden Gebiet (Jodid, Chlorid) findet eine teilweise Ausfällung statt. Bei den sehr schwer und den sehr leicht löslichen ThB-Salzen sind die Resultate leicht reproduzierbar, bei denen von mittlerer Löslichkeit hängen sie sehr von den Fällungsbedingungen ab.

Bei gleichem fällendem Anion hängt der Betrag der Ausfällung von der Natur des Niederschlags ab. Dabei scheint die Löslichkeit des Niederschlags entscheidend zu sein. Die schwer löslichen Salze BaCO_3 und MnCO_3 fällen ThB fast quantitativ, das leicht lösliche Ammoniumcarbonat fällt ThB nur zu wenigen Prozenten.

Darum ändern beide, Fajans und Richter, die frühere Fällungsregel folgendermaßen ab: Ein Radioelement wird

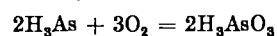
in um so höherem Grade von einem schwer löslichen Niederschlag mitgefällt, je weniger löslich seine Verbindung mit dem negativen Bestandteil des Niederschlags ist.

Bei der Fällung eines Radioelements mit Isotopen muß die Bildung fester Lösungen als maßgebender Faktor angesehen werden. In Fällen aber, wo keine chemische Analogie besteht, wie bei der Fällung von ThBCl_2 mit A (1), muß das Niederschlagen des Radioelementes hauptsächlich auf oberflächlicher Adsorption des Radioelementes beruhen.

Da es bisher an einer Methode fehlte, in schwach radioaktiven Stoffen wie Quellsintern, Radium, Thorium und Aktinium neben- einander quantitativ zu bestimmen, so suchte C. Ramsauer⁴⁶⁾ im radiologischen Institut in Heidelberg diese Lücke auszufüllen. Es gelang ihm das dadurch, daß er die in einem derartigen Material angehäuften Zerfallsprodukte der Emanation stark erhitze und das Flüchtige auf einer gekühlten Fläche wieder kondensierte. Zuerst müssen die drei reinen, im Gleichgewicht befindlichen Grundsubstanzen in dieser Weise behandelt (wobei eine Glüh- temperatur von 1150° , eine Glühzeit von vier Minuten und eine Gesamtzeit des Versuchs von fünf Minuten einzuhalten ist) und die zugehörigen Abfallkurven festgestellt werden. Dann wird der Versuch unter ganz gleichen Bedingungen mit dem zu prüfenden Material wiederholt und wieder die Abfallkurve bestimmt. Diese stellt dann eine Summierung der drei Grundkurven dar und kann demgemäß analysiert werden. Die Genauigkeit der Methode beträgt $\pm 20\%$. Die Empfindlichkeit der Methode ist in bezug auf das Radium erheblich gesteigert, in bezug auf das Thorium und Aktinium hat sie eine erheblich höhere Größenordnung angenommen. Als die Methode zur Analyse des Kr uznacher Quellsinters verwendet wurde, ergab sich nach dieser „Sublimationsmethode“ ein Gehalt von $1,73 \text{ mg}$ Radium, $1,88 \times 10^{-6} \text{ mg}$ Thorium und $4,8 \times 10^{-6} \text{ mg}$ Aktinium. Als der Radium- gehalt nach der Emanometermethode bestimmt wurde, ergab er sich zu $1,84 \text{ mg}$ pro Tonne.

Über eine neue Methode zur Abtrennung der radioaktiven C-Produkte berichtet T. Godlewski⁴⁷⁾. Er hatte in Atmosphären von Radium-, Thorium und Aktiniumemanation Platinbleche als negative Elektrode eingebracht und aktive Niederschläge erzeugt. Als in diesen Niederschlägen die B- und C-Produkte den gegenseitigen Gleichgewichtszustand erreicht hatten, wurden sie in reinem siedenden Wasser (kolloidal) gelöst und filtriert. Auf dem Filter blieb dann von allen drei aktiven Niederschlägen bedeutend mehr B- als C-Produkt zurück, und zwar desto mehr B als C, je reineres Wasser zum Lösen des Niederschlags verwendet wurde. Als aber der aktive Niederschlag durch Kochen mit einer ca. $0,04$ normalen Salzsäure abgelöst, diese Lösung filtriert und das Filter sorgfältig mit $0,04$ normaler Salzsäure ausgewaschen wurde, hinterblieb auf dem Filter reines C-Produkt. Wusch man mit reinem Wasser, so fanden sich auf dem Filter noch $4-8\%$ B-Produkt beim C-Produkt. Verwendete man Salzsäure von noch höherer Konzentration, so nahm die ausgeschiedene Menge der C-Produkte rasch ab, so daß im Falle einer normalen Salzsäure auf dem Filter praktisch nichts zurückblieb.

Chemische Wirkungen der Radiumstrahlen. Schon 1904, als noch wenig über die Wirkungen von Radiumstrahlen bekannt war, hatte G. Lockemann⁴⁸⁾ Versuche über die Wirkung dieser Strahlen auf wasserstoffhaltigen Arsenwasserstoff allein und in Mischung mit Sauerstoff angestellt. Später hat er in Gemeinschaft mit H. Reckleben⁴⁹⁾ die Untersuchung fortgesetzt und aus vier ausgedehnten Versuchsreihen folgende Resultate erhalten: Bei gewöhnlicher Temperatur und Gegenwart von Sauerstoff, auch wenn dieser in größeren Mengen vorhanden ist, verläuft die Zersetzung des Arsenwasserstoffs so, daß der Wasserstoff oxydiert und Arsen lezw. Wasserstoffarsen abgeschieden wird. Nebenher kann noch Zerfall in die Elemente stattfinden. Wenn aber die β - und γ -Strahlen des Radiums einwirken, wird die Umsetzung zwischen Arsenwasserstoff und Sauerstoff einerseits beschleunigt, andererseits aber auch zum größten Teil in andere Bahnen gelenkt, indem neben dem Wasserstoff auch das Arsen mit oxydiert wird, wobei sich nach der Gleichung:



arsenige Säure bildet. Diese Oxydation kann nicht durch Ozon bedingt werden, da die α -Strahlen des Radiumpräparats, die Sauerstoff

⁴³⁾ Wiener Akademieberichte Abt. IIa 1916, 585.

⁴⁴⁾ Phil. Mag. 30, 491 [1915].

⁴⁵⁾ Ber. 48, 700 [1915].

⁴⁶⁾ Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften. Math.-naturw. Klasse, 1914, 3. Abt.

⁴⁷⁾ Wiener Akademieverzeiger vom 18./10. 1915, Nr. 19.

⁴⁸⁾ Angew. Chem. 18, 491 [1905].

⁴⁹⁾ Z. anorg. Chem. 92, 145 [1915].

ozonisieren, abgeschirmt waren. Die Reaktion muß also durch die β - und γ -Strahlen bewirkt worden sein.

Die Einwirkung von Radiumemanation auf ein Gemisch von Wasserstoff und Kohlenoxyd untersuchte O. Schuerer⁵⁰⁾. Er fand, daß Methan unter dem Einfluß der Strahlung entsteht, wobei sich das Gasvolumen entsprechend vermindert.

Schon früher hatten W. Ramsay und Usher mit Erfolg Ammoniakgas durch Radiumemanation zerlegt. E. Wourcel⁵¹⁾ wiederholte diese Versuche und stellte die Gesamtwirkung von 1 Curie quantitativ fest. Dabei fand er einen dreimal größeren Wert als Usher. Es zeigte sich, daß die Zerlegung des Ammoniakgases mit zunehmender Temperatur und wachsendem Druck steigt, mit letzterem aber nur bis zu einem bestimmten Grade.

Physiologische Wirkungen: Als J. Plesch⁵²⁾ über die Verteilung und Ausscheidung radioaktiver Substanzen im Organismus Versuche anstellte, erhielt er bemerkenswerte Resultate. Wurde einem Tier intravenös ThX oder Radiumbromid eingespritzt, so fand er im ersten Fall nach einer Stunde 38%, nach 24 Stunden 64% des einverleibten ThX im Knochenmark, im zweiten Fall waren 75% ins Knochenmark übergegangen. Durch den Harn gingen einmal 2,19%, ein andermal 9,7% des gesamten, einverleibten radioaktiven Materials ab, wobei die Nieren am ersten Tage am stärksten, am zweiten minimal, am dritten nichts mehr ausschieden. Der Darm gab am ersten Tage am meisten ab, doch dauerte die Abscheidung länger an, wobei die Gesamtabcheidung bei einem Versuche zu 16,6% der einverleibten Aktivität bestimmt wurde.

An Stelle von Radiumverbindungen verwendet man neuerdings in der Radiumtherapie Glasröhren, die kondensierte Radiumemanation enthalten⁵³⁾. Die durch Abkühlen mittels flüssiger Luft erhaltene kondensierte Radiumemanation verhält sich nämlich qualitativ wie ein im radioaktiven Gleichgewicht stehendes Salz, d. h. sie entsendet die charakteristischen Strahlungen der Radioelemente. Biologisch besitzen diese Präparate dieselben Eigenschaften wie die äquivalente Menge eines radioaktiven Salzes, und die biologische Wirksamkeit soll dabei proportional der Menge Emanation sein, die während ihrer Anwendung zerstört wird. Der Gebrauch dieser kondensierten Emanation bietet therapeutisch insofern Vorteile, als man Gefäße jeder Form anwenden und dem betreffenden Krankheitsfall anpassen kann.

Die Uran-Radiumreihe.

Schon früher hat O. Hönigschmid das Atomgewicht des Urans aus Joachimsthaler Pechblende neu bestimmt, indem er es in Uranbromid, UBr_4 , überführt. Dies wurde im Wiener Institut für Radiumforschung mit den feinsten Mitteln moderner Experimentierkunst gereinigt und analysiert. Es hatte sich so ein Atomgewicht des Urans von $238,175 \pm 0,0125$ ergeben. Neuerdings stellte O. Hönigschmid in Gemeinschaft mit Fräulein St. Horowitz Uranbromid aus dem reinen kristallisierten Uranerz von Morogoro (Deutsch-Ostafrika) dar, das erheblich weniger Beimengungen enthält als Pechblende aus Joachimsthal. Bei zehn Analysen verbrauchten 24,09143 g UBr_4 , 18,6365 g Ag und ergaben dabei 32,44272 g AgBr. Wenn man für Silber und Brom die Atomgewichte 107,88 und 79,916 einsetzt, berechnet sich das Atomgewicht des Urans aus Uranerz von Morogoro zu $238,159 \pm 0,023$, was mit dem früher erhaltenen Wert gut übereinstimmt. Der frühere Wert von 238,5 für das Atomgewicht des Urans muß danach aufgegeben werden.

Über die Aufnahme von UX_1 durch Kohle und über den Einfluß von Fremdstoffen dabei handelt eine ausführliche Untersuchung von H. Freundlich und H. Kaempfer⁵⁴⁾. Ritzel hatte vor Jahren gefunden, daß UX_1 aus Lösungen von Blutkohle in erheblichem Maße gleichsam herausgeholt wird. Zugleich hatte er beobachtet, daß kleine Mengen von Th und Th-Emanation diese Aufnahme des UX_1 durch Blutkohle völlig hintanhaltend können. Er vermutete, daß hier ein besonderer Einfluß der Radioaktivität im Spiele wäre. Nach der Entdeckung der Isotopie gab Soddy eine andere Erklärung: Th und UX_1 sind isotope Elemente. Infolge ihrer chemischen Ähnlichkeit können sie sich sozusagen an der Kohle vertreten, besonders wenn Th in erheblichem Überschuß vorhanden ist. Als nun Freundlich und Kaempfer diese Ansicht von Soddy experimentell nachprüften, konnten sie die Versuche

Ritzels bestätigen. Sie fanden zugleich, daß schon ein Gehalt von 0,2 mg Thoriumnitrat im Liter genügt, um zu bewirken, daß ca. 20% UX_1 mehr in der Lösung bleiben. Weiter stellten sie fest, daß diese Wirkung weder für Thorium, noch für Radioelemente spezifisch ist, sondern auch bei Stoffen wie Zirkonsalzen, Benzoesäure, Strychninnitrat, basischen Farbstoffen gefunden wird; freilich stellten sich Unterschiede gegenüber dem Thoriumnitrat heraus. Die beiden Forscher konnten mit Hilfe der Radioaktivität die Adsorption von Benzoesäure, Zirkonchlorid und Strychninnitrat durch Blutkohle messen und fanden so in dem gewöhnlichen Konzentrationsgebiet die bekannte Adsorptionsisotherme bei Benzoesäure und $ZrOCl_2$. Strychninnitrat strebte einer Sättigung zu. In allen drei Fällen wurde ein von der Zeit unabhängiger Endzustand erreicht. Als aber die Adsorption des Thoriumnitrats durch Blutkohle nach der gleichen Methode gemessen wurde, schienen die mit Hilfe der Aktivität bestimmten Endkonzentrationen im Laufe der Zeit stark abzunehmen. Diese Annahme bestätigte sich nicht, als man die Endkonzentrationen des Thoriumnitrats mit dem Nephelometer auf Grund der Schwerlöslichkeit des Thoriumoxalats maß. Man fand, daß eine Thoriumnitratlösung, die mit Blutkohle geschüttelt war, nachher in viel geringerem Betrag das UX_1 bei der gleichzeitigen Aufnahme von der Kohle zu verdrängen vermag. Das ist analog der Beobachtung Ritzels, der bemerkt hatte, daß das UX_1 auch aus einer Uranyl-nitratlösung, die mit Kohle geschüttelt worden ist, und in der sich UX_1 neu bildete, stärker aufgenommen wird als aus einer nicht vorbehandelten Lösung. Verfasser erklären diese Erscheinungen durch die Annahme, daß in der Thorium- bzw. Uranyl-nitratlösung noch nicht festgestellte Fremdstoffe, wohl Radioelemente, vorhanden sind, die schon in kleiner Menge das UX_1 stark verdrängen, und die beim Schütteln mit Kohle durch Adsorption entfernt werden. Thoriumnitrat unterscheidet sich nun auch dadurch von den anderen genannten wirksamen Stoffen, daß es nicht nur bei gleichzeitiger Adsorption das UX_1 zu verdrängen vermag, sondern auch dann, wenn es nachträglich zu einer Kohle zugegeben wird, die bereits UX_1 aufgenommen hat. Die anderen Stoffe verdrängen bei nachträglichem Zusatz nicht. Freundlich und Kaempfer erklären diesen Unterschied in der folgenden Weise: nach den Beobachtungen von Ritzel wird das UX_1 nicht nur an der Oberfläche der Kohle verdichtet, sondern es dringt auch in das Innere derselben ein. Das gleiche dürfte für den im Thoriumnitrat enthaltenen Fremdstoff und für das Thorium selbst gelten. Diese können daher auch das ins Innere gedrungene UX_1 beim nachträglichen Zusatz wieder herausdrängen, während Benzoesäure, $ZrOCl_2$ usw. nicht dazu imstande sind. Soddys Ansicht, daß die Verdrängung des UX_1 durch Th auf der Isotopie beider Stoffe beruhe, ist nicht zutreffend, doch spricht die Tatsache, daß auch andere Stoffe das UX_1 verdrängen, nicht gegen die Isotopie von UX_1 und Th. Bei der Thoriumemanation, die nach Ritzel ja ähnlich wirken sollte wie Thorium, fanden Freundlich und Kaempfer, daß die Verdrängung von UX_1 von der Kohle durch Thoriumemanation nicht mehr stattfindet, wenn letztere vor dem Eintritt in die Lösung durch Watte filtriert wird. Die Wirkung mußte also von Thoriumnitratstäubchen hervorgerufen worden sein, die der emanationhaltige Luftstrom mitgerissen hatte.

Ionium. Aus den Rückständen der Joachimsthaler Uranfabrik hatte Auer von Welsbach Rohoxalat von Thorium-Ionium in einer Menge von 100 g erhalten, das in den Besitz des Wiener Instituts für Radiumforschung überging. O. Hönigschmid und Fräulein St. Horowitz⁵⁵⁾ haben dies Präparat durch Kombination der Jodatmethode von R. J. Meyer und der Oxalatmethode von B. Brauner so gereinigt, daß das Spektrum des so erhaltenen Isotopengemisches Thorium-Ionium von den reinsten Fraktionen des gewöhnlichen Thoriums nicht mehr zu unterscheiden war. Nun wurde das Bromid dieses Thorium-Ioniums dargestellt, und das Atomgewicht nach der gleichen Methode bestimmt, die zur Feststellung des Atomgewichts des Thoriums diente (siehe unten). Es ergab sich das Atomgewicht $Th-Io = 231,51 \pm 0,0135$, wenn $Ag = 107,88$, $Br = 79,916$ angenommen wurde, während sich für Th aus Monazit allein 232,12 ergab. Daraus berechnet sich der Ioniumgehalt des untersuchten Th-Jo-Präparates zu rund 30%. Aus diesen Atomgewichtsbestimmungen im Zusammenhalt mit Strahlungsmessungen berechnete Stefan Meyer⁵⁶⁾ die mittlere Lebensdauer des Ioniums zu $1,45 \times 10^6$ Jahren. Diese Zahl ist als obere Grenze anzusehen, von der der wahre Wert nicht weit absteht.

⁵⁰⁾ Compt. rend. 158. 1887 [1914].

⁵¹⁾ Compt. rend. 158. 571 [1914].

⁵²⁾ Berl. klin. Wochenschr. 51. 1573 [1914].

⁵³⁾ Partos, ebenda 52. 181 [1914].

⁵⁴⁾ Z. f. physik. Chem. 90. 681 [1915].

⁵⁵⁾ Wiener Akademieberichte Abt. IIa 1916. 179.

⁵⁶⁾ Wiener Akademieberichte Abt. IIa 1916. 191.

kann. Daraus bestimmt sich die Reichweite der α -Strahlen zu 2,91 cm (0° und 760 mm), während früher 2,95 cm gefunden worden war.

In der Joachimsthaler Pechblende gehören zu 1 g Uran 2×10^{-5} g Ionium und $4,6 \times 10^{-5}$ g Thorium, also $6,6 \times 10^{-5}$ g Thorisotope. In den käuflichen Uransalzen aus diesem Mineral könnten zu 1 mg U bis zu ca. 6 mgr Io vorhanden sein.

Radium⁵⁷⁾. Obwohl bisher alles darauf hinwies, daß sich Radium aus Uran über Ionium bildet, so konnte das doch bisher noch nicht experimentell nachgewiesen werden. Nun hatte Soddy vor sieben Jahren ein Uranpräparat von Ionium und Radium völlig befreit. Als er es neuerdings in Gemeinschaft mit Fräulein Hitchins⁵⁸⁾ wieder untersuchte, konnte er mit Sicherheit Radium darin nachweisen. Es hatte sich also in dieser Zeit aus Uran nachgebildet.

Bisher bezog man die Konstanten des Radiums meist auf die Angaben Rutherford's in seinem Werke: „Radioaktive Substanzen und ihre Strahlungen“, die von einem Standardpräparat von Rutherford-Boltwood abgeleitet waren. Man hatte den Gehalt dieses Präparats an Radiumbromid zu 3,69 mg angenommen. Ein Vergleich mit dem internationalen Radiumstandard in Paris ergab aber, daß das Präparat nur 3,51 mg RaBr_2 enthält. Darum müssen die Konstanten des Radiums in folgender Weise abgeändert werden⁵⁹⁾.

Menge des Radiums, die im Gleichgewicht mit 1 g Uran steht	$3,23 \times 10^{-7}$ gR
Von 1 g Radium pro Jahr erzeugte Heliummenge	164 cmm
Wärmeerzeugung von 1 g Ra im Gleichgewicht mit seinen Zerfallsprodukten . . .	137,4 Cal./St.
Wärmeerzeugung von Ra allein	25,1 „
Wärmeerzeugung von Emanation allein . .	28,6 „
Wärmeerzeugung von RaA allein	30,5 „
Wärmeerzeugung von RaB + BaC allein . .	50,5 „
Volumen der Emanation von 1 g Radium im Gleichgewichtszustande	0,63 cmm
Zahl der von 1 g Ra im Gleichgewichtszustand pro Sek. emitt. α -Teilchen	$14,3 \times 10^{10}$
Gesamtladung, welche von den α -Teilchen transportiert wird, die pro Sek. von 1 g Ra und von jedem seiner Zerfallsprodukte im Gleichgewichtszustande mit ihm emittiert werden	$1,11 + 10^{-9}$ E.M.E.
Gesamtstrom durch die von 1 Curie Emanation emittierten α -Teilchen:	
1. von der Emanation allein	$2,89 \times 10^6$ E.S.E.
2. Zusammen mit seinen α -strahlenden Produkten	$9,94 \times 10^6$ E.S.E.
Gesamtladung, welche von den β -Teilchen transportiert wird, die pro Sek. von RaB oder C im Gleichgewicht mit 1 g Ra emittiert werden	18,3 E. S. E.
Halbwertszeit des Radiums	1690 Jahre

Vergleicht man die direkt beobachtete Wärmeerzeugung mit der, die für die Gesamtladung der α -Teilchen berechnet wurde, nämlich $1,11 \times 10^{-9}$, so zeigt es sich, daß nur 91% der gemessenen Wärme von dem Stoß der α -Teilchen, 2% von dem der Rückstoßatome herrührt. Die übrigen 7% rühren daher, daß die kinetische Energie der den Kern umkreisenden Elektronen proportional der Änderung der Kernladung wächst.

Wie oben mitgeteilt, haben Hess und Lawson eine Methode zur Zählung der γ -Strahlen ausgearbeitet, die eine gute Gehaltsbestimmung von Radiumpräparaten ermöglicht. Nach dieser Methode bestimmten Stefan Meyer und Lawson⁶⁰⁾ aus der γ -Strahlung des Radiums, das sich im Verlauf von 7,4 Jahren aus einem gut definierten Ioniumpräparat gebildet hatte, die Zerfallskonstante des Radiums und berechneten daraus die mittlere Lebensdauer des Radiums zu 2500 Jahren. 1 g Ionium lieferte in 7,42 Jahren $4,99 \times 10^{-5}$ g Radium.

Auch Fräulein Ellen Gleditsch hat in Lösungen von Ioniumpräparaten, die aus Uranit, Cleveit, Bröggerit gewonnen waren, die Zunahme des Radiumgehaltes gemessen und daraus die Zerfalls-

konstante und Halbwertszeit des Radiums berechnet. Sie fand für die Halbwertszeit Werte von 1642 und 1674 Jahren, die mit dem oben mitgeteilten Rutherford'schen gut übereinstimmen.

Über die Löslichkeit der Radiumemanation in gesättigten Alkoholen und Fettsäuren hat G. Hofbauer⁶¹⁾ messende Versuche angestellt und sie in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur und Natur des Lösungsmittel durch Kurven dargestellt. Es zeigte sich, daß der Absorptionskoeffizient der Radiumemanation für sämtliche untersuchte Alkohole und Säuren bedeutend größer ist als für reines Wasser. Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit ausnahmslos ab und zwar für tiefere Temperaturen relativ stärker als für höhere, so daß der Temperaturkoeffizient mit zunehmender Temperatur ebenfalls kleiner wird. Der Zunahme der Moleküle um die Gruppe CH_2 entspricht immer auch eine höhere Löslichkeit, doch scheint diese Zunahme für höhere Glieder geringer zu sein als für die niedrigeren Glieder einer homologen Reihe, so daß sich die Löslichkeiten für die höheren Alkohole und Säuren einem Grenzwert nähern dürften. Die Werte der Löslichkeit für Isopropyl- und Isobutylalkohol liegen tiefer als die der dazugehörigen normalen Alkohole, nur Isobuttersäure besitzt einen höheren Absorptionskoeffizient als normale Buttersäure. Die Löslichkeit des sekundären Butylalkohols war geringer als die des Isobutylalkohols und des normalen primären Butylalkohols.

Über die Kondensationstemperatur von Th- und Ra-Emanation hat Fleck⁶²⁾ interessante Resultate erhalten. Es hat den Anschein, als ob von den beiden Emanationen die Th-Emanation sich in Mischung mit Luft bei Atmosphärendruck, die Radiumemanation dagegen sich im hohen Vakuum leichter kondensiert. Diese Unterschiede sind aber nur scheinbare und werden von den großen Verschiedenheiten der Halbwertszeit der beiden Emanationen bedingt. Beide Emanationen werden vielmehr bei gleicher Temperatur kondensiert und sind durch Kondensation nicht voneinander zu trennen.

Aktiver Niederschlag. Um festzustellen, ob RaA zu einer Reihe von Metallen chemische Verwandtschaft zeigt, hat J. Patkowski⁶³⁾ die Menge des aktiven Niederschlags bestimmt, welche sich auf verschiedenen Metallen beim Eintauchen in Radiumemanation absetzt. Er benutzte dabei Elektroden aus den Metallen Al, Pb, Zn, Messing, Ni, Fe, Cu, Pt, Au (zum Teil als elektrolytische Niederschläge von gleicher Form und Größe) und arbeitete eine Methode aus, die sich als geeignet erwies, die Unterschiede in den angesammelten Mengen des aktiven Niederschlags des Radiums auf diesen Metallelektroden festzustellen. Dabei wurden die Aktivitäten der verschiedenen Metallelektroden mit der Aktivität eines Silberstabs verglichen, der unter gleichen Bedingungen wie diese exponiert war. Es ergab sich, daß sich bei geerdeter Elektrode ungleiche Mengen aktiven Niederschlags auf verschiedenen Metallen ansammeln. Auf Grund dieser Unterschiede kann man die Metalle in eine Reihe bringen, die wenigstens qualitativ der Volta'schen Reihe entspricht, wobei der größte Unterschied 14% beträgt (zwischen Al und Ag). Auf isolierten Elektroden schlugen sich kleinere Mengen aktiven Niederschlags nieder, als auf geerdeten, und zwar verschoben sich die Quantitäten für verschiedene Metalle in verschiedenem Grade: für Silber war der Unterschied am größten, für Zn und Al verschwindend klein. Als die Elektroden auf + 220 Volt aufgeladen wurden, zeigten sich dieselben Ergebnisse wie bei geerdeten Elektroden. Als aber die Aufladung — 220 Volt betrug, verschwanden die Unterschiede für die verschiedenen Metalle ganz. Die Tatsache, daß die Versuche, bei denen die Stäbe geerdet waren, und diejenigen, bei denen sie auf + 220 Volt geladen waren, das gleiche Resultat lieferten, spricht dafür, daß eine chemische Verwandtschaft des RaA zu diesen Metallen besteht, die es erlaubt, sie in bezug auf diese Eigenschaft in eine Reihe einzuordnen, die parallel der Volta'sche Reihe verläuft.

Die Geschwindigkeit der α -Strahlen des RaA war von Rutherford aus der von ihm mit großer Genauigkeit gemessenen Geschwindigkeit der α -Strahlen des RaC unter Zuhilfenahme der Geiger'schen Beziehung $v^3 = kR$ zu $1,693 \times 10^9$ sm/sec. berechnet worden. Tunsall und Makower fanden nun experimentell den Wert von $1,690 \times 10^9$ cm/sec., der gut mit dem berechneten übereinstimmt.

Polonium. Nach der Stellung des Poloniums im periodischen System der Elemente ist zu erwarten, daß es ähnlich wie Schwefel, Selen und Tellur eine gasförmige oder wenigstens flüchtige Wasser-

⁵⁷⁾ Über die Herstellung des Radiums aus Carnotit s. Angew. Chem. 29, 11, 375 [1916].

⁵⁸⁾ Phil. Mag. 30, 209 [1915].

⁵⁹⁾ Phil. Mag. 28, 320 [1914].

⁶⁰⁾ Wiener Akademieberichte Abt. IIa 1916, 723.

⁶¹⁾ Wiener Akademieberichte Abt. IIa 1914, 2001.

⁶²⁾ Phil. Mag. 29, 337 [1915].

⁶³⁾ Wiener Akademieberichte Abt. IIa 1916, 363.

stoffverbindung gibt. Bisher ist es noch nicht gelungen, die Verbindung darzustellen, indessen erhielt R. W. Lawson Anzeichen für ihre Bildung, als er die Ionisationskurve (Bragg'sche Kurve) für Polonium in Wasserstoff bestimmte. Es ergaben sich dabei abnormale und verhältnismäßig rasche Anstiege des Ionisationsstromes. Durch die Anwesenheit von Poloniumatomen, die durch Rückstoßatome des RaG aus ihrer Schicht herausgerissen wurden, können diese Abnormitäten ebensowenig erklärt werden, wie durch größere Flüchtigkeit des Poloniums in einer Wasserstoffatmosphäre gegenüber der in Luft. Am plausibelsten ist es, anzunehmen, daß eine Verbindung von Polonium mit Wasserstoff gebildet wird, die durch den in der Luft infolge der starken α -Strahlung ionisierten Sauerstoff leicht zersetzt wird und bei gewöhnlicher Temperatur verhältnismäßig hohen Dampfdruck besitzt.

Die Uranradium-Reihe sieht danach zurzeit so aus:

	Halbwertszeit	Strahlung	Reichweite d. α -Strahlen cm in Luft
U I (Uran)	5×10^9 Jahre	α	2,5
↓ U X ₁	24,6 Tage	$\beta + \gamma$	—
↓ U X ₂	1,7 Minuten	β	—
↓ U II	2×10^8 Jahre (?)	α	2,9
↓ U Y	25,5 Stunden	β	—
↓ Ionium	$1,45 \times 10^5$ Jahre	α	2,95
↓ Radium	1690 Jahre	$\alpha + \beta$	3,3
↓ Ra-Emanation . . .	3,85 Tage	α	4,16
↓ Radium A	3 Minuten	α	4,74
↓ Radium B	26,8 Minuten	$\beta + \gamma$	—
↓ Radium C ₁	19,5 Minuten	$\alpha + \beta + \gamma$	6,94
↓ Radium C ₂	1,4 Minuten	β	—
↓ Radium D (Radioblei)	16,5 Jahre	β	—
↓ Radium E	5 Tage	$\beta + \gamma$	—
↓ Radium F (Polonium)	136 Tage	α	3,66

(Schluß folgt.)

Neues aus der Draht- und Glühlampentechnik.

Von Oberingenieur OTTO SCHALLER.

(Eingeg. 28./2. 1917.)

Zur Herstellung von Metalldraht werden je nach dem Material, aus dem er besteht, verschiedene Verfahren angewendet. Eisen- und Stahldraht wird im allgemeinen gehämmert, gewalzt und dann gezogen, Kupferdraht gewalzt und gezogen, Bleidraht gepreßt. In neuerer Zeit wird auch Kupfer- und Messingdraht gepreßt. Das angewärmte Metall kommt in eine hydraulische Presse und wird durch eine Öffnung unter sehr starkem Druck durchgespritzt. Sieht man ab vom Schneiden drahtförmiger Gebilde aus Blech oder von der Herstellung gegossenen Drahtes, so gibt es in der Technik bisher keine anderen als die erwähnten Verfahren, Draht herzustellen. Auch der in der Glühlampenfabrikation früher verwendete, aus feinem Metallpulver und bei hoher Weißglut zusammengesinterte Metallfaden kann nicht mit Draht bezeichnet werden, weil er nicht die Eigenschaft hat, die man von einem Draht verlangt, als da sind große Zugfestigkeit, Biegsamkeit und so große Geschmeidigkeit, daß man ihn auf einen verhältnismäßig engen Ring aufwickeln kann. Die für die Glühlampen daraus hergestellten Fäden waren so brüchig, daß sie schon bei der geringsten Erschütterung zerstört wurden. Fast alle nach den bisher bekannten Verfahren hergestellten Metalldrähte bestehen aus vielen, unendlich kleinen Krystallen, die durch den Bearbeitungsprozeß gestreckt und in der Längsrichtung des Drahtes geordnet sind, wodurch der Draht, wenn man ihn anätzt, langfaserig erscheint.

Durch einen Vortrag von Professor Dr. Böttger von der Universität Leipzig, den er in der Versammlung der Deutschen Bunsengesellschaft im Dezember v. J. in Berlin hielt*), wurde ein ganz neues, fast in allen Ländern patentiertes Verfahren, drahtförmige Gebilde herzustellen, bekannt, das die Firma Julius Pintsch A.-G., Berlin, bei der Herstellung der Leuchtkörper für ihre neuen Sirius-Metallampen verwendet. Dies Verfahren besteht darin, Leuchtfäden aus Wolfram mit einem geringen Zusatz von Thoroxyd herzustellen, die weder gegossen noch gehämmert oder gewalzt, noch gezogen oder gepreßt sind und doch die Festigkeit des besten Stahldrahtes besitzen. Bei dem hierbei angewendeten Herstellungsverfahren preßt man aus sehr fein verteiltem Metall einen Faden und bewegt ihn durch eine kurze, sehr hoch erhitze Heizzone von etwa 2500° langsam hindurch. Seine feinen Metallteilchen lagern sich dabei zu einem einzigen, den ganzen Querschnitt des Fadens ausfüllenden Krystall um, der entsprechend der Geschwindigkeit, mit der der Faden durch die Heizzone geführt wird, weiterwächst. Dieser Krystall hat eine Zugfestigkeit von 164 kg pro Quadratmillimeter und eine so große Geschmeidigkeit, daß man ihn kalt um die feinste Nadel wickeln kann. Verwendet man ihn als Glühfaden in einer Glühlampe, so behält er diese Eigenschaft auch bei sehr langer Brenndauer noch bei, während der nach den bisher gebräuchlichen Methoden hergestellte Draht in den Lampen schon nach kurzer Brenndauer wieder brüchig wird. Dieses Zurückgehen der Festigkeit des gezogenen Drahtes rührt daher, daß die während des Herstellungsverfahrens beim Hämmern, Walzen und Ziehen des Drahtes zertrümmerten, miteinander nur äußerlich verbundenen, kleinen Krystalle wieder eine ihrem Krystallsystem entsprechende Form annehmen, rekristallisieren, und dadurch ihren gegenseitigen Zusammenhalt verlieren. Der Krystallfaden besteht, wie schon erwähnt, nur aus einem einzigen Krystall. Er hat ohne gewaltsame Einwirkung seine Form angenommen, und da sie die einfachste und stabilste ist, behält er sie auch bei.

Über das Verhalten der von der Julius Pintsch A.-G. in Berlin mit solchen Krystallfäden hergestellten Glühlampen hat die Prüfstelle der wirtschaftlichen Vereinigung von Elektrizitätswerken eingehende Untersuchungen angestellt. Direktor Ely vom Elektrizitätswerk in Nürnberg hat sie vor kurzem veröffentlicht. Danach zeigten diese Lampen gegenüber den unter gleichen Bedingungen untersuchten Lampen mit gezogenem Draht sehr vorteilhafte Eigenschaften. Die Lampen schwärzten sich nicht, und der Leuchtfaden behielt auch nach sehr langer Brenndauer noch große Stoßfestigkeit; er war nach 1950 Brennstunden noch so fest, daß man nach Öffnen der Lampe das ganze Gestell der Lampe an ihm aufhängen konnte, während die durch Ziehen hergestellten Drähte schon nach verhältnismäßig wenig Brennstunden spröde und brüchig werden.

Infolge des Vortrages des Professors Dr. Böttger haben auch wissenschaftliche Kreise reges Interesse an der Herstellung derartiger langer Krystalle genommen. Eine große Anzahl von Gelehrten und Fachleuten hat Einblick in den Gang des Verfahrens bekommen. Es steht zu erwarten, daß es gelingen wird, nach dem beschriebenen Verfahren auch aus anderen Stoffen Krystalle von großer Länge zu züchten.

[A. 22.]

Zur Titration von Jod mit Thiosulfat.

Von Dr. RICHARD KEMPF.

(Eingeg. 16./12. 1916.)

Bekanntlich darf man Jod mit Thiosulfat nicht in zu stark mineralischer Lösung titrieren. Die Kenntnis dieser Tatsache ist z. B. praktisch wichtig, wenn man Fe⁺⁺⁺-Ion jodometrisch nach der Mohr'schen Methode (Titration der mit Jodkalium versetzten, salzsauren Eisenlösung mit Thiosulfat) bestimmen will¹⁾. Man muß hierbei jeden größeren Überschuß von Salzsäure vermeiden. Außerdem ist es aber angebracht — und hierüber habe ich in der einschlägigen Literatur nirgends einen Vermerk gefunden —, während des Zutropfens der Thiosulfatlösung das Reaktionsgemisch dauernd in lebhafter Bewegung zu halten. Über die Fehler, die bei Nichtbeachtung dieser letzteren Vorschrift sich einstellen können, unterrichten die folgenden Beobachtungen, die zwar nicht den Anspruch darauf

*) Vgl. Angew. Chem. 30, III, 54 [1917].

¹⁾Vgl. z. B.: C. R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse, 6. Aufl. [1900], Bd. I, S. 291; Braunschweig. Fr. Vieweg und Sohn.